

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 881 649 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

02.12.1998 Patentblatt 1998/49

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: H01G 4/12, C04B 35/468

(21) Anmeldenummer: 98201746.9

(22) Anmeldetag: 26.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 30.05.1997 DE 19722618

(71) Anmelder:

• Philips Patentverwaltung GmbH  
22335 Hamburg (DE)

Benannte Vertragsstaaten:  
DE

• Koninklijke Philips Electronics N.V.

5621 BA Eindhoven (NL)

Benannte Vertragsstaaten:

FR GB NL

(72) Erfinder:

Hennings, Detlev, Dr.

c/o Philips Verwaltung GmbH

Hamburg 22335 (DE)

(74) Vertreter:

Schmalz, Günther, Dipl.-Ing. et al

Philips Patentverwaltung GmbH,

Röntgenstrasse 24

22335 Hamburg (DE)

### (54) Hochtemperaturkondensator

(57) Ein Kondensator, insbesondere ein Vielschichtkondensator mit inneren Elektroden aus Unedelmetall, mit einem keramischen Dielektrikum, wobei das Dielektrikum im wesentlichen aus einer dielektrischen keramischen Zubereitung mit einem Barium-Calcium-Mangan-Zirkon-Titanat als Basismaterial besteht, das die Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{1-x-s}\text{Ca}_x\text{Sr}_s)_a[\text{Ti}_{1-y-z-w-n}\text{Zr}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w\text{Nb}_n]\text{O}_3$  mit  $0 \leq x \leq 0.04$ ,  $0 \leq s \leq 0.003$ ,  $0.995 \leq a \leq 1.01$ ,  $0.09 \leq y \leq 0.15$ ,  $0.0025 \leq z \leq 0.01$ ,  $0 \leq w \leq 0.005$  und  $0 \leq n \leq 0.005$  hat, mit einem oder mehreren der Elemente Wolfram, Yttrium und Ytterbium in einer Menge b mit  $0 \leq b \leq 0.0075$  Mol /Formeleinheit dotiert ist und als weiteres Additiv  $\text{SiO}_2$  in einer Menge c mit  $0 \leq c \leq 0.01$  mol/Formeleinheit enthält, eignet sich besonders zur Entkopplung und Pufferung der Leistungsversorgung von Mikroprozessoren, die im Dauerbetrieb eine hohe Betriebstemperatur von 70°C bis 80°C erreichen.

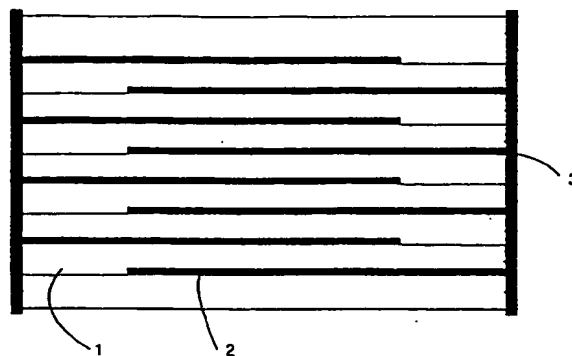


FIG. 1

EP 0 881 649 A1

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Kondensator, insbesondere ein Vielschichtkondensator mit inneren Elektroden aus Unedelmetall, mit einem keramischen Dielektrikum, wobei das Dielektrikum im wesentlichen aus einer dielektrischen Zusammensetzung mit einem Barium-Calcium-Mangan-Zirkon-Titanat als Basismaterial besteht.

Vielschichtkondensatoren werden u.a. zur Entkopplung und Pufferung der Leistungsversorgung von Prozessoren, insbesondere von Hochleistungsmikroprozessoren, verwendet. Während des Betriebes im Hochleistungsbereich erzeugen diese aktiven elektronischen Komponenten viel Wärme, selbst bei intensiver Kühlung liegt die Temperatur eines Hochleistungsprozessors im Dauerbetrieb bei 70°C bis 80°C. Konventionelle Vielschichtkondensatoren der Spezifikation Y5V haben bei einer Betriebstemperatur von 80°C nur noch 20% ihrer Nennkapazität ( $\Delta C \approx -80\%$ ). Zur Herstellung von Mikroprozessoren werden deshalb vorzugsweise Kondensatoren der Spezifikation X7R verwendet, da diese bei einer Temperatur von 125°C noch 85% ihrer Nennkapazität aufweisen ( $\Delta C < \pm 15\%$ ). Aber die spezifische Kapazität eines X7R-Kondensators ist bei Raumtemperatur etwa 5mal niedriger als die eines Kondensators der Spezifikation Y5V, deshalb müssen die Abmessungen eines X7R-Kondensators größer sein, z.B. müssen die Abmessungen eines 1 µF X7R-Kondensators mindestens der Baugröße 1206 (Länge 0,12 Zoll, Breite 0,06 Zoll) entsprechen. Für Kapazitäten  $> 5 \mu\text{F}$  können deshalb bisher nur die teureren Tantalkondensatoren verwendet werden.

Aus US 5,319,517 ist bereits ein keramischer Vielschichtchipkondensator mit inneren Elektroden und dielektrischen Schichten bekannt, dessen dielektrisches Material ein dielektrisches Oxid enthält, das die folgende Zusammensetzung hat:  $[(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y)\text{O}]_m(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$ , wobei  $0 \leq x \leq 0,25$ ,  $0 \leq y \leq 0,05$ ,  $0,1 \leq z \leq 0,3$  und  $1,000 \leq m \leq 1,020$  ist und dem ein Manganoxid und/oder eine Verbindung, die beim Brennen in das Oxid umgewandelt wird, in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, berechnet als Oxid ( $\text{MnO}$ ), ein Yttriumoxid und/oder eine Verbindung, die beim Brennen in das Oxid umgewandelt wird, in einer Menge von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, berechnet als Oxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), ein Vanadinoxid und/oder eine Verbindung, die beim Brennen in das Oxid umgewandelt wird, in einer Menge von 0,005 bis 0,3 Gew.-%, berechnet als Oxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), ein Wolframoxid und/oder eine Verbindung, die beim Brennen in das Oxid umgewandelt wird, in einer Menge von 0,005 bis 0,3 Gew.-%, berechnet als Oxid ( $\text{MnO}$ ), zugefügt ist und dessen Material für die inneren Elektroden Nickel oder eine Nickellegierung ist.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Kondensator für hohe Betriebstemperaturen zur Verfügung zu stellen, der die genannten Nachteile der Kondensatoren des Standes der Technik nicht aufweist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch einen Kondensator mit einem keramischen Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden, wobei das Dielektrikum im wesentlichen aus einer dielektrischen keramischen Zubereitung mit einem Barium-Calcium-Mangan-Zirkon-Titanat als Basismaterial besteht, das die Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{1-x-s}\text{Ca}_x\text{Sr}_s)_a[\text{Ti}_{1-y-z-w-n}\text{Zr}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w\text{Nb}_n]\text{O}_3$  mit  $0 \leq x \leq 0,04$ ,  $0 \leq s \leq 0,003$ ,  $0,995 \leq a \leq 1,01$ ,  $0,09 \leq y \leq 0,15$ ,  $0,0025 \leq z \leq 0,01$ ,  $0 \leq w \leq 0,005$  und  $0 \leq n \leq 0,005$  hat und mit einem oder mehreren der Elemente Wolfram, Yttrium und Ytterbium in einer Menge b mit  $0 \leq b \leq 0,0075$  mol/Formeleinheit dotiert ist und als weiteres Additiv  $\text{SiO}_2$  in einer Menge c mit  $0 \leq c \leq 0,1$  mol/Formeleinheit enthält.

Ein derartiger Kondensator hat bei etwa 60°C (Curiepunkt) seine höchste Kapazität. Bei 80°C beträgt die Kapazität noch etwa 80% des Nennwertes ( $\Delta C \approx -80\%$ ). Die dielektrischen Verluste betragen bei 80°C  $\tan \delta < 5\%$ . Bei Temperaturen unterhalb von 60°C zeichnet sich die dielektrische Zusammensetzung durch hohe Dissipationsverluste aus, die bis zu  $\tan \delta = 20\%$  betragen können. Infolge seiner hohen Verluste bei Temperaturen  $T < 60^\circ\text{C}$  heizt sich der erfindungsgemäße Kondensator von sich aus bis zu seiner Betriebstemperatur von  $T > 60^\circ\text{C}$  auf, wenn er nicht durch die Betriebswärme des Prozessors auf diese Temperatur gebracht wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß das Barium-Calcium-Mangan-Zirkon-Titanat die Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{1-x-s}\text{Ca}_x\text{Sr}_s)_a[\text{Ti}_{1-y-z-w-n}\text{Zr}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w\text{Nb}_n]\text{O}_3$  mit  $0 \leq x \leq 0,04$ ,  $0 \leq s \leq 0,002$ ,  $0,995 \leq a \leq 1,0$ ,  $0,09 \leq y \leq 0,15$ ,  $0,0025 \leq z \leq 0,01$ ,  $0 \leq w \leq 0,005$ ,  $0,0025 \leq n \leq 0,005$ ,  $b = 0$  und  $c = 0$  hat.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß das Barium-Calcium-Mangan-Zirkon-Titanat die Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{1-x-s}\text{Ca}_x\text{Sr}_s)_a[\text{Ti}_{1-y-z-w-n}\text{Zr}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w\text{Nb}_n]\text{O}_3$  mit  $0 \leq x \leq 0,04$ ,  $s = 0$ ,  $1,001 \leq a \leq 1,01$ ,  $0,10 \leq y \leq 0,15$ ,  $0,0025 \leq z \leq 0,01$ ,  $w = 0$  und  $n = 0$  hat, mit Wolfram und einem der Elemente Yttrium und Ytterbium in einer Menge b mit  $0,0025 \leq b \leq 0,0075$  Mol/Formeleinheit dotiert ist und als weiteres Additiv  $\text{SiO}_2$  in einer Menge c mit  $0,005 \leq c \leq 0,1$  mol/Formeleinheit enthält.

Es ist besonders bevorzugt, daß der Kondensator ein Vielschichtkondensator mit inneren Elektroden aus Nickel oder einer Nickellegierung ist.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer Figur und von Beispielen weiter erläutert.

Fig. 1 zeigt die Querschnittsansicht einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Kondensators. In dieser bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Kondensator ein Vielschichtkondensator.

Der erfindungsgemäße keramische Vielschichtkondensator umfaßt ein keramisches Dielektrikum 1, das aus einer Vielzahl von oxidischen dielektrischen Schichten mit einer Dicke von nicht mehr als 50 µm besteht, sowie einer Vielzahl von inneren Elektroden 2, die schichtförmig in dem Dielektrikum übereinander angeordnet sind und sich abwechselnd zu zwei gegenüberliegenden Endflächen des Dielektrikums erstrecken. Auf den Endflächen des keramischen Dielek-

trikums sind metallische Kontaktelektroden 3 als äußere Anschlüsse vorgesehen, die mit den entsprechenden inneren metallischen Elektroden verbunden sind.

Die Herstellung erfolgt nach den üblichen Fertigungstechniken für keramische Kondensatoren, wobei je nach der gewünschten Form und den Abmessungen, der angestrebten Genauigkeit und dem Anwendungsgebiet zahlreiche Herstellungsvarianten möglich sind.

Material für das keramische Dielektrikum ist eine dielektrische keramische Zubereitung mit einem zirkonarmen Barium-Calcium-Mangan-Zirkon-Titanat als Basismaterial, das die Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{1-x-s}\text{Ca}_x\text{Sr}_s)_a(\text{Ti}_{1-y-z-w}\text{Zr}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w\text{Nb}_n)_3\text{O}_3$  mit  $0 \leq x \leq 0.04$ ,  $0 \leq s \leq 0.003$ ,  $0.995 \leq a \leq 1.01$ ,  $0.09 \leq y \leq 0.15$ ,  $0.0025 \leq z \leq 0.01$ ,  $0 \leq w \leq 0.005$  und  $0 \leq n \leq 0.005$  hat, mit einem oder mehreren der Elemente Wolfram, Yttrium und Ytterbium in einer Menge b mit  $0 \leq b \leq 0.0075$  Mol /Formeleinheit dotiert ist und als weiteres Additiv  $\text{SiO}_2$  in einer Menge c mit  $0 \leq c \leq 0.01$  mol/Formeleinheit enthält.

Die Materialauswahl für die Elektroden unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, so daß man hierfür ein Metall oder eine Kombination von zwei oder mehreren üblicherweise angewandten Metallen verwenden kann. Die Elektroden können aus Edelmetallen, wie Platin, Palladium, Gold oder Silber bestehen. Sie können auch Chrom, Zirkonium, Vanadium, Zink, Kupfer, Zinn, Blei, Mangan, Molybdän, Wolfram, Titan oder Aluminium enthalten. Bevorzugt bestehen sie aus einem Nichtedelmetall ausgewählt aus der Gruppe Nickel, Eisen, Cobalt und deren Legierungen.

Die Herstellung der dielektrischen keramischen Zubereitung kann nach den üblichen Methoden zur Pulverherstellung, z.B. durch das Mischoxid-Verfahren, Copräzipitation, Sprühtrocknung, Sol/Gel-Verfahren, Hydrothermalverfahren oder Alkoxid-Verfahren erfolgen. Bevorzugt ist das Mischoxid-Verfahren, bei dem die Ausgangsoxide oder thermisch zersetzbare Verbindungen, wie z.B. Carbonate, Hydroxide, Oxalate oder Acetate, gemischt und gemahlen werden. Anschließend wird das Ausgangspulver bei  $1000^\circ\text{C}$  bis  $1400^\circ\text{C}$  kalziniert.

Für die Formgebung zum Grünkörper können ebenfalls alle üblichen Methoden verwendet werden. Für keramische Kondensatoren in Vielschichttechnologie wird zur Formgebung aus dem kalzinierten Pulver zunächst eine Suspension hergestellt, die neben dem Pulver als weitere Komponente Lösungsmittel, Bindemittel und gegebenenfalls Weichmacher und Dispergierhilfsmittel enthält. Das Lösungsmittel kann beispielsweise Wasser, ein Alkohol, Toluol, Xylol oder Trichloräthylen sein. Als Bindemittel werden üblicherweise organische Polymere wie Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral oder Polymethylmetacrylat verwendet. Als Weichmacher kann man Glyzerin, Polyglykole oder Phtalate verwenden. Weiterhin kann man der Suspension Dispergiermittel wie Alkylarylpolysätheralkohole, Polyäthylenglykoläthyläther oder Octylphenoxyäthanol zusetzen.

Aus der Suspension werden nach dem bevorzugten Verfahren durch ein Foliengießverfahren grüne keramische Folien hergestellt. Bei dem Foliengießverfahren wird die Suspension auf eine sich bewegende Trägeroberfläche gegossen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt je nach Bindersystem eine mehr oder weniger flexible Folie zurück, die geschnitten, mit einer Metallpaste im Muster der inneren Elektroden im Siebdruckverfahren bedruckt und laminiert wird. Aus dem Laminat werden die einzelnen Vielschichtkondensatoren ausgeschnitten. Diese werden zunächst in schwach reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen  $1100$  und  $1400^\circ\text{C}$  gesintert und anschließend in schwach oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen  $600$  und  $1100^\circ\text{C}$  getempert. Als schwach reduzierende Atmosphäre kann man mit Wasserdampf gesättigten Stickstoff mit einer Beimengung von  $0,5$  bis  $2$  Vol.-% Wasserstoff, als schwach oxidierende Atmosphäre Stickstoff mit  $5$  ppm bis  $100$  ppm Sauerstoff verwenden.

Zur Bildung der äußeren Elektroden werden an den Endflächen der Kondensatoren eine Metallpaste, die beispielsweise Nickel enthält, aufgetragen und eingebrannt. Die äußeren Elektroden können aber auch durch Aufdampfen einer Metallschicht, beispielsweise aus Gold, aufgebracht werden.

Zur Charakterisierung der erfindungsgemäßen Kondensatoren werden in bekannter Weise die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  bei  $25^\circ\text{C}$  und der Verlustfaktor  $\text{tg } \delta$  gemessen. Die Lebensdauer  $\tau$  wird in einem beschleunigten Lebensdauer-test (ALT) bei  $350^\circ\text{C}$  und  $900$  V gemessen. Dazu werden mit Elektroden aus CrNi und Au ( $50$  nm) kontaktierte Test-Pillen mit  $5$  mm Durchmesser und einer Schichtdicke von  $0,05$  mm hergestellt, auf  $350^\circ\text{C}$  aufgeheizt und es wird Spannung von  $900$  V/mm angelegt. Man mißt den Strom, aus dem der Isolationswiderstand berechnet wird. Nach Start des Tests ist der Isolationswiderstand zunächst hoch. Im weiteren bleibt der Isolationswiderstand im wesentlichen konstant auf hohem Niveau. Erst nach einer gewissen charakteristischen Degradationszeit beginnt der Isolationswiderstand abzufallen. Der Leckstrom wächst in einer zur bisherigen Meßzeit kurzen Zeit um mehrere Größenordnungen an. Die Lebensdauer  $\tau$  ist definiert als die Zeit, in dem der Leckstrom um eine Zehnerpotenz angewachsen ist.

#### Ausführungsbeispiel 1

Für die Herstellung eines Vielschichtkondensators mit einem keramischen Dielektrikum mit der Zusammensetzung  $\text{Ba}_{1,01}[\text{Ti}_{0,875}\text{Zr}_{0,12}\text{Mn}_{0,005}]\text{O}_3$  mit Wolfram und Yttrium in einer Menge von jeweils  $0,0025$  Mol/Formeleinheit und  $\text{SiO}_2$  in einer Menge von  $0,01$  Mol/ Formeleinheit werden  $199,33$  g  $\text{BaCO}_3$  ( $d_{50} = 1,1 \mu\text{m}$ , BET:  $2,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ),  $69,91$  g  $\text{TiO}_2$  ( $d_{50} = 0,48 \mu\text{m}$ , BET:  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ),  $14,79$  g  $\text{ZrO}_2$  ( $d_{50} = 0,12 \mu\text{m}$ , BET:  $21,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ),  $0,57$  g  $\text{MnCO}_3$ ,  $0,58$  g  $\text{WO}_3$  ( $d_{50} = 0,15 \mu\text{m}$ ),  $0,56$  g  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $d_{50} = 0,34 \mu\text{m}$ ) und  $0,61$  g  $\text{SiO}_2$  (kolloidal,  $22 \text{ nm}$ ) in einer Planetkugelmühle zwei Stunden gemahlen und

gemischt. Als Mahflüssigkeit wird Cyclohexan, als Mahlkugeln Achat benutzt. Anschließend wird die Mischung 24 h mit 2mm-YTZ - Kugeln in Isopropanol gemahlen. Nach dem Mahlen in der Planetkugelmühle wird das Gemisch unter einem Oberflächenverdampfer an Luft getrocknet und danach 6 h bei 1250°C kalziniert. Man mischt das pulverförmige Material mit Polyvinylalkohol als Bindemittel, einem oberflächenaktiven Mittel, einem Dispergiermittel und Wasser zu einem Schlicker. Den Schlicker verarbeitet man in einer Rakelbeschichtungseinrichtung zu grünen keramischen Folien mit einer Dicke von 20 µm.

Die grüne Folie wird zu Folienkarten geschnitten, mit einer Nickelpaste mit dem Muster der inneren Elektroden bedruckt, gestapelt und zusammengepreßt und in die einzelnen Kondensatoren getrennt. Die Kondensatoren werden bei einer Temperatur von 1300°C gesintert. Die Aufheizrate beträgt 300°C/h bis 1000°C und 50°C/h bis 1300°C. Während des Sinterprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus 99 % N<sub>2</sub> und 1 % H<sub>2</sub> geleitet, das mit Wasserdampf gesättigt ist. Es wird mit 300°C/h abgekühlt. Nach dem Sintern werden die Kondensatoren in einem Temperofen bei einer Temperatur von 1000°C getempert. Während des Temperprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus Stickstoff mit 50 - 100 ppm Sauerstoff geleitet. Als äußere Elektroden wird eine 6 nm dicke CrNi-Schicht aufgedampft, die mit 0,15 µm Au beschichtet wird.

Testergebnisse:  $T_{\text{curie}}$  60°C,  $\epsilon = 19000$ ,  $\tan \delta < 0.5\%$  bei 80°C,  $\tau > 100$  h.

### Ausführungsbeispiel 2

Für die Herstellung eines Vielschichtkondensators mit einem keramischen Dielektrikum mit der Zusammensetzung  $\text{Ba}_{1.005}[\text{Ti}_{0.875}\text{Zr}_{0.12}\text{Mn}_{0.005}]\text{O}_3$  mit Wolfram in einer Menge von 0,0025 Mol/Formeleinheit, Yttrium in einer Menge von 0,0025 Mol/Formeleinheit und SiO<sub>2</sub> in einer Menge von 0,01 Mol/Formeleinheit werden 198,34 g BaCO<sub>3</sub> ( $d_{50} = 1,1\mu\text{m}$ , BET: 2,1 m<sup>2</sup>/g), 69,91 g TiO<sub>2</sub> ( $d_{50} = 0,48\mu\text{m}$ , BET: 7 m<sup>2</sup>/g), 14,79 g ZrO<sub>2</sub> ( $d_{50} = 0,12\mu\text{m}$ , BET: 21,9 m<sup>2</sup>/g), 0,57 g MnCO<sub>3</sub>, 0,58 g WO<sub>3</sub> ( $d_{50} = 0,15\mu\text{m}$ ), 0,58 g Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d_{50} = 0,34\mu\text{m}$ ) und 0,61 g SiO<sub>2</sub> (kolloidal, 22 nm) in einer Planetkugelmühle zwei Stunden gemahlen und gemischt. Als Mahflüssigkeit wird Cyclohexan, als Mahlkugeln Achat benutzt. Anschließend wird die Mischung 24 h mit 2mm-YTZ- Kugeln in Isopropanol gemahlen.

Nach dem Mahlen in der Planetkugelmühle wird das Gemisch unter einem Oberflächenverdampfer an Luft getrocknet und danach 6 h bei 1250°C kalziniert. Man mischt das pulverförmige Material mit Polyvinylalkohol als Bindemittel, einem oberflächenaktiven Mittel, einem Dispergiermittel und Wasser zu einer Suspension. Die Suspension verarbeitet man in einer Rakelbeschichtungseinrichtung zu grünen keramischen Folien mit einer Dicke von 20 µm.

Die grüne Folie wird zu Folienkarten geschnitten, mit einer Nickelpaste mit dem Muster der inneren Elektroden bedruckt, gestapelt und zusammengepreßt und in die einzelnen Kondensatoren getrennt. Die Kondensatoren werden bei einer Temperatur von 1300°C gesintert. Die Aufheizrate beträgt 300°C/h bis 1000°C und 50°C/h bis 1300°C. Während des Sinterprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus 99 % N<sub>2</sub> und 1 % H<sub>2</sub> geleitet, das mit Wasserdampf gesättigt ist. Es wird mit 300°C/h abgekühlt. Nach dem Sintern werden die Kondensatoren in einem Temperofen bei einer Temperatur von 1000°C getempert. Während des Temperprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus Stickstoff mit 10 - 50 ppm Sauerstoff geleitet.

Als äußere Elektroden wird eine 6 nm dicke CrNi-Schicht aufgedampft, die mit 0,15 µm Au beschichtet wird.

Testergebnisse:  $T_{\text{curie}} = 62^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon = 14\,000$ ,  $\tan \delta$  bei 80°C < 0,5 %,  $\tau > 250$  h.

### Ausführungsbeispiel 3

Für die Herstellung eines Vielschichtkondensators mit einem keramischen Dielektrikum mit der Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{1.005}[\text{Ti}_{0.87}\text{Zr}_{0.12}\text{Mn}_{0.01}]\text{O}_3$  mit Ytterbium in einer Menge von 0,005 Mol/Formeleinheit, Wolfram in einer Menge von 0,005 Mol/Formeleinheit und SiO<sub>2</sub> in einer Menge von 0,01 Mol/Formeleinheit werden 198,34 g BaCO<sub>3</sub> ( $d_{50} = 1,1\mu\text{m}$ , BET: 2,1 m<sup>2</sup>/g), 69,51 g TiO<sub>2</sub> ( $d_{50} = 0,48\mu\text{m}$ , BET: 7 m<sup>2</sup>/g), 14,79 g ZrO<sub>2</sub> ( $d_{50} = 0,12\mu\text{m}$ , BET: 21,9 m<sup>2</sup>/g), 1,15 g MnCO<sub>3</sub>, 1,16 g WO<sub>3</sub> ( $d_{50} = 0,15\mu\text{m}$ ), 1,97 g Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d_{50} = 0,34\mu\text{m}$ ) und 0,61 g SiO<sub>2</sub> (kolloidal, 22 nm) in einer Planetkugelmühle zwei Stunden gemahlen und gemischt. Als Mahflüssigkeit wird Cyclohexan, als Mahlkugeln Achat benutzt. Anschließend wird die Mischung 24 h mit 2mm-YTZ- Kugeln in Isopropanol gemahlen.

Nach dem Mahlen in der Planetkugelmühle wird das Gemisch unter einem Oberflächenverdampfer an Luft getrocknet und danach 6h bei 1250°C kalziniert. Man mischt das pulverförmige Material mit Polyvinylalkohol als Bindemittel, einem oberflächenaktiven Mittel, einem Dispergiermittel und Wasser zu einem Schlicker. Den Schlicker verarbeitet man in einer Rakelbeschichtungseinrichtung zu grünen keramischen Folien mit einer Dicke von 20 µm.

Die grüne Folie wird zu Folienkarten geschnitten, mit einer Nickelpaste mit dem Muster der inneren Elektroden bedruckt, gestapelt und zusammengepreßt und in die einzelnen Kondensatoren getrennt. Die Kondensatoren werden bei einer Temperatur von 1300°C gesintert. Die Aufheizrate beträgt 300°C/h bis 1000°C und 50°C/h bis 1300°C. Während des Sinterprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus 99 % N<sub>2</sub> und 1 % H<sub>2</sub> geleitet, das mit

Wasserdampf gesättigt ist. Es wird mit 300°C/h abgekühlt. Nach dem Sintern werden die Kondensatoren in einem Temperofen bei einer Temperatur von 1000°C getempert. Während des Temperprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus Stickstoff mit 50 - 100 ppm Sauerstoff geleitet.

Als äußere Elektroden wird eine 6 nm dicke CrNi-Schicht aufgedampft, die mit 0,15 µm Au beschichtet wird.

Testergebnisse:  $T_{\text{Curie}} = 57^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon = 10500$ ,  $\tan \delta$  bei  $80^\circ\text{C} < 0.5\%$ ,  $\tau > 250$  h.

#### Ausführungsbeispiel 4

Für die Herstellung eines Vielschichtkondensators mit einem keramischen Dielektrikum mit der Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0.958}\text{Ca}_{0.04}\text{Sr}_{0.002})_{1.003}[\text{Ti}_{0.868}\text{Zr}_{0.12}\text{Mn}_{0.005}\text{Al}_{0.002}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  werden 189.63 g  $\text{BaCO}_3$  ( $d_{50} = 1,1\mu\text{m}$ , BET:  $2,1\text{ m}^2/\text{g}$ ), 4.00 g  $\text{CaCO}_3$  ( $d_{50} = 0,8\mu\text{m}$ ), 0.29 g  $\text{SrCO}_3$ , 69.35 g  $\text{TiO}_2$  ( $d_{50} = 0,48\mu\text{m}$ , BET:  $7\text{ m}^2/\text{g}$ ), 14.79 g  $\text{ZrO}_2$  ( $d_{50} = 0,12\mu\text{m}$ , BET:  $21,9\text{ m}^2/\text{g}$ ), 0.57 g  $\text{MnCO}_3$ , 0.20 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 1.33 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in einer Planetkugelmühle zwei Stunden gemahlen und gemischt. Als Mahlfüssigkeit wird Cyclohexan, als Mahlkugeln Achat benutzt. Anschließend wird die Mischung 24 h mit 2mm-YTZ- Kugeln in Isopropanol gemahlen.

Nach dem Mahlen in der Planetkugelmühle wird das Gemisch unter einem Oberflächenverdampfer an Luft getrocknet und danach 6h bei  $1250^\circ\text{C}$  kalziniert. Man mischt das pulverförmige Material mit Polyvinylalkohol als Bindemittel, einem oberflächenaktiven Mittel, einem Dispergiermittel und Wasser zu einem Schlicker. Den Schlicker verarbeitet man in einer Rakelbeschichtungseinrichtung zu grünen keramischen Folien mit einer Dicke von 20 µm.

Die grüne Folie wird zu Folienkarten geschnitten, mit einer Nickelpaste mit dem Muster der inneren Elektroden bedruckt, gestapelt und zusammengepreßt und in die einzelnen Kondensatoren getrennt. Die Kondensatoren werden bei einer Temperatur von  $1300^\circ\text{C}$  gesintert. Die Aufheizrate beträgt  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  bis  $1000^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  bis  $1300^\circ\text{C}$ . Während des Sinterprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus 99 %  $\text{N}_2$  und 1 %  $\text{H}_2$  geleitet, das mit Wasserdampf gesättigt ist. Es wird mit  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  abgekühlt. Nach dem Sintern werden die Kondensatoren in einem Temperofen bei einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  getempert. Während des Temperprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus Stickstoff mit 50 - 100 ppm Sauerstoff geleitet.

Als äußere Elektroden wird eine 6 nm dicke CrNi-Schicht aufgedampft, die mit 0,15 µm Au beschichtet wird.

Testergebnisse:  $T_{\text{Curie}} = 65^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon = 14000$ ,  $\tan \delta$  bei  $80^\circ\text{C} < 0.5\%$ ,  $\tau > 50$  h.

#### Patentansprüche

1. Kondensator mit einem keramischen Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden, wobei das Dielektrikum im wesentlichen aus einer dielektrischen keramischen Zubereitung mit einem Barium-Calcium-Mangan-Zirkon-Titanat als Basismaterial besteht, das die Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{1-x-s}\text{Ca}_x\text{Sr}_s)_a[\text{Ti}_{1-y-z-w-n}\text{Zr}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w\text{Nb}_n]\text{O}_3$  mit  $0 \leq x \leq 0.04$ ,  $0 \leq s \leq 0.003$ ,  $0.995 \leq a \leq 1.01$ ,  $0.09 \leq y \leq 0.15$ ,  $0.0025 \leq z \leq 0.01$ ,  $0 \leq w \leq 0.005$  und  $0 \leq n \leq 0.005$  hat, mit einem oder mehreren der Elemente Wolfram, Yttrium und Ytterbium in einer Menge b mit  $0 \leq b \leq 0.0075$  Mol /Formeleinheit dotiert ist und als weiteres Additiv  $\text{SiO}_2$  in einer Menge c mit  $0 \leq c \leq 0.01$  mol/Formeleinheit enthält.

2. Kondensator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß das Barium-Calcium-Mangan-Zirkon-Titanat die Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{1-x-s}\text{Ca}_x\text{Sr}_s)_a[\text{Ti}_{1-y-z-w-n}\text{Zr}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w\text{Nb}_n]\text{O}_3$  mit  $0 \leq x \leq 0.04$ ,  $0 \leq s \leq 0.002$ ,  $0.995 \leq a \leq 1.0$ ,  $0.09 \leq y \leq 0.15$ ,  $0.0025 \leq z \leq 0.01$ ,  $0 \leq w \leq 0.005$ ,  $0.0025 \leq n \leq 0.005$ ,  $b = 0$  und  $c = 0$  hat.

3. Kondensator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß das Barium-Calcium-Mangan-Zirkon-Titanat die Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{1-x-s}\text{Ca}_x\text{Sr}_s)_a[\text{Ti}_{1-y-z-w-n}\text{Zr}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w\text{Nb}_n]\text{O}_3$  mit  $0 \leq x \leq 0.04$ ,  $s = 0$ ,  $1.001 \leq a \leq 1.01$ ,  $0.10 \leq y \leq 0.15$ ,  $0.0025 \leq z \leq 0.01$ ,  $w = 0$  und  $n = 0$  hat, mit Wolfram und einem der Elemente Yttrium und Ytterbium in einer Menge b mit  $0.0025 \leq b \leq 0.0075$  Mol /Formeleinheit dotiert ist und als weiteres Additiv  $\text{SiO}_2$  in einer Menge c mit  $0.005 \leq c \leq 0.01$  mol/Formeleinheit enthält.

4. Kondensator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß er ein Vielschichtkondensator mit inneren Elektroden aus Nickel oder einer Nickellegierung ist.

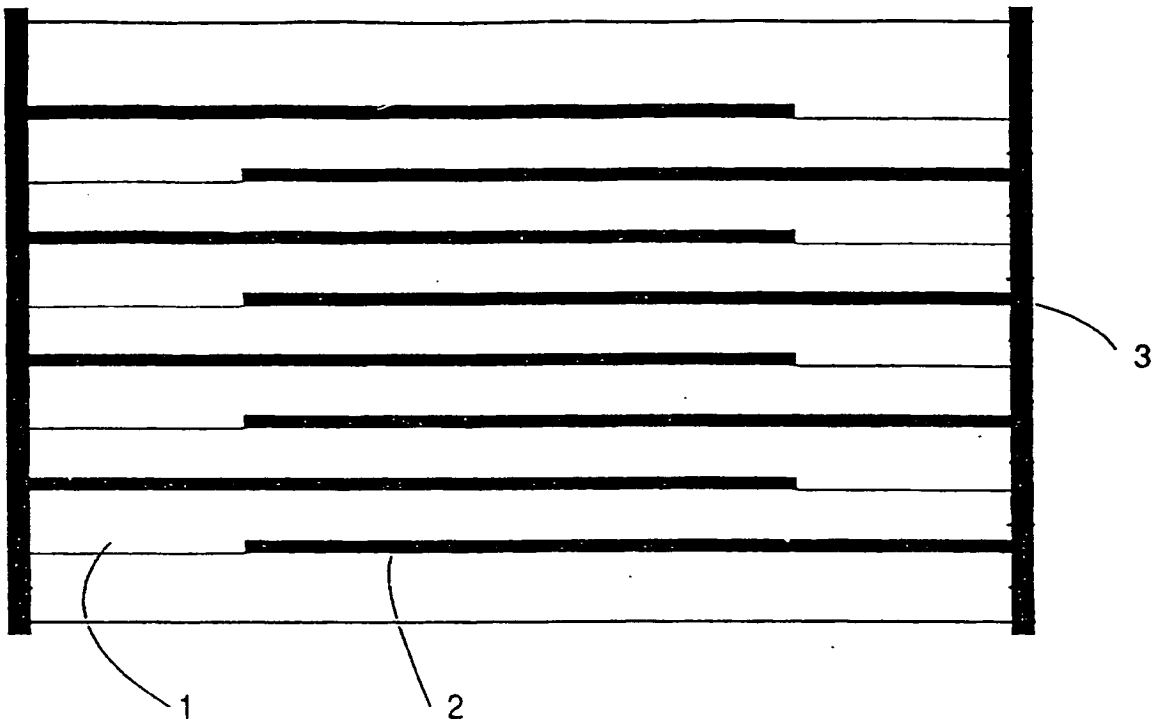


FIG. 1



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 20 1746

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8339 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 83-775749 XP002075018 & SU 977 437 A (ZAREMBA N E) * Zusammenfassung *	1	H01G4/12 C04B35/468
A	---	2-4	
X	US 4 642 732 A (IKEDA MASAOKI ET AL) 10. Februar 1987	1,2,4	
A	* Ansprüche 1-4 * * Beispiel 10; Tabelle 1 *	3	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9125 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 91-183149 XP002075017 -& JP 03 112 860 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) * Zusammenfassung * * Beispiele 1-3; Tabelle 1 *	1,4	
A	---	2,3	
	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20. August 1998	
		Prüfer Rosenberger, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (Pc4003)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 20 1746

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 046 (C-1021), 28. Januar 1993 -&amp; JP 04 260665 A (TDK CORP), 16. September 1992 * Beispiele; Tabelle 1 * -&amp; DATABASE WPI Section Ch, Week 9244 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 92-360546 XP002075019 * Zusammenfassung * * Beispiele; Tabelle 1 *</p>	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20. August 1998	Prüfer Rosenberger, J
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P4/C03)